

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-247307

(43)Date of publication of application : 03.10.1990

(51)Int.Cl.

B22F 9/10

(21)Application number : 01-066979

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 17.03.1989

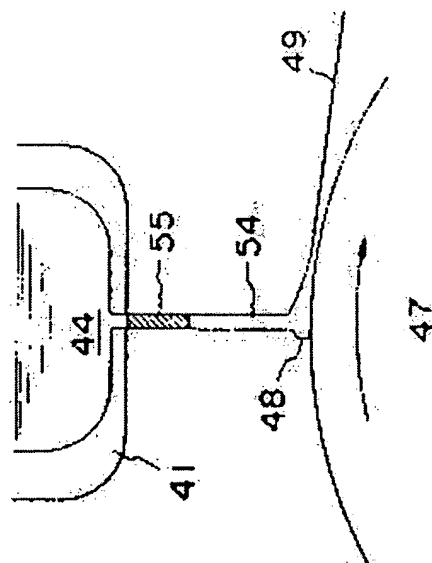
(72)Inventor : KOMIYA RIKUHIRO  
TASHIRO KAZUYUKI  
OKITA KIYOUSUKE  
KAWASAKI HIROSHI

## (54) MANUFACTURE OF ND ALLOY FLAKE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To stably manufacture Nd alloy flakes having excellent quality by making treating atmosphere the reduced pressure atmosphere of inert gas adjusted to the prescribed value of oxygen partial pressure at the time of manufacturing the flakes by injecting the molten Nd alloy on surface of a rotated cooling drum.

CONSTITUTION: The molten Nd alloy 44 is injected on the outer surface of the cooling drum 47 rotating at high speed as injecting stream 54 from injecting hole of an injecting nozzle 41 under inert gas atmosphere of Ar, etc., and rapidly cooled on surface of the cooling drum 47, and after forming paddles 48, they are discharged as the flakes 49. In this case, as the molten Nd alloy is easily oxidized, sheath-like oxide film 55 is generated at outer face of the injecting stream 54 and supplying rate of the molten Nd alloy to the cooling drum 47 comes to imbalance. In order to prevent this, the pressure P of Ar gas atmosphere on the surface of cooling drum 47 is controlled to 0.5 - 0.05atm. and also the partial pressure Po<sub>2</sub> of O<sub>2</sub> in Ar atmosphere is controlled to  $\leq 1.2 \times 10^{-5}$ atm. and by keeping the relation of  $Po_2 \leq (26.3P - 1.0) \times 10^{-6}$  between Po<sub>2</sub> and P, the Nd alloy flake having excellent quality is stably manufactured.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-247307

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月3日

B 22 F 9/10

7511-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 Nd合金フレーク製造方法

⑯ 特 願 平1-66979

⑰ 出 願 平1(1989)3月17日

⑱ 発 明 者 小 官 陸 紘 福岡県北九州市八幡東区枝光1丁目1番1号 新日本製鐵株式会社第三技術研究所内

⑲ 発 明 者 田 代 和 幸 福岡県北九州市八幡東区枝光1丁目1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

⑲ 発 明 者 沖 田 協 介 福岡県北九州市八幡東区枝光1丁目1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

⑲ 発 明 者 河 崎 淳 福岡県北九州市八幡東区枝光1丁目1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 小 堀 益 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 Nd合金フレーク製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 冷却ドラムの外周面に噴射ノズルからNd合金溶湯を噴射させて急冷・凝固してフレークを製造する際、少なくとも前記Nd合金の溶湯流及び前記冷却ドラムが接する雰囲気と共に減圧された不活性雰囲気とし、更に該雰囲気の雰囲気圧をP、酸素分圧を $P_{O_2}$ とすると、 $P = 0.5 \sim 0.05$ 気圧、 $P_{O_2} \leq 1.2 \times 10^{-4}$ 気圧、 $P_{O_2} \leq (26.3P - 1.0) \times 10^{-4}$ の関係を維持することを特徴とするNd合金フレーク製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルゴンガス等の不活性雰囲気内でNd合金溶湯を冷却ドラムの外周面に供給し、急冷・凝固によってNd合金フレークを製造する方法に関する。

(従来の技術)

溶融金属を急冷凝固して金属薄帯を製造する方

法は、非晶質合金の開発を契機として利点が注目され、新しい材料の開発のための手段として脚光を浴びている。この急冷凝固法による金属薄帯の製造技術は、高温の溶融物質を高速回転している冷却ドラムの外周面に吹き付けて急冷し、非晶質或いはそれに近い結晶質の材料を製造するものである。この技術によると、機械加工が困難な、たとえば冷間圧延が不可能な材料の薄帯を溶融金属から直接的に得ることができる。また、通常の冷却手段では不可能な高温相の非晶質化を室温で実現することができる。

他方、Nd-Fe-B系永久磁石を急冷凝固法によって製造する技術として、特開昭57-210934号公報、特開昭60-9852号公報等で紹介された方法がある。また、同様な方法が、大学、企業等の研究成果として多数報告されている。しかし、従来の技術は、いずれも少量の合金を石英坩堝中で熔解し、急冷凝固させる実験室規模のものである。

そこで、本発明者等は、第5図に示す設備構成をもった装置を開発し、注湯容器に関する提案を

特願昭63-333289号で行った。この装置においては、装置本体31の内部を溶解室32とフレーク化室33とに区分し、それぞれを真空排気装置34に接続している。溶解室32には、高周波コイル35を備えた溶解容器36が傾動可能に配置されている。

溶解室32とフレーク化室33とを仕切る仕切り壁37にはペローズ38が装着されており、このペローズ38に漏斗39及び注湯容器40が取り付けられる。注湯容器40の下端には噴射ノズル41が設けられており、注湯容器40本体及び噴射ノズル41それぞれを所定温度に保持するための高周波コイル42が周囲に配置されている。なお、高周波コイル42による注湯容器40の加熱を効率良く行うため、注湯容器40と高周波コイル42との間に黒鉛ブロック43が介在されている。また、黒鉛ブロック43と高周波コイル42との間に外増塊45を配置して、注湯容器40を支持する。

溶解容器36で所定量のNd-Fe-B系合金原料を溶解した後、溶解容器36を傾動させることによって、Nd合金の溶湯44を溶解容器36から漏斗39

を介して注湯容器40に移し替える。なお、溶解室32の内部は、溶解室扉46の開閉によって開放又は封止される。

注湯容器40に供給された溶湯44は、注湯容器40底部にある噴射ノズル41から冷却ドラム47の外周面に吹き付けられる。溶湯44は、冷却ドラム47の外周面上でパドル48を形成し、冷却ドラム47を介した放熱によってフレーク49として飛翔する。このフレーク49が、ダクト50を経てフレーク室51に集められる。なお、冷却ドラム47による溶湯44の冷却を均一に行うため、パドル48形成位置の上流側に研磨ロール52及びブラシロール53を設けている。

フレーク室51に集められたフレーク49は、粒鉄を除去した後、所定のサイズに粉碎されて、磁石材料となる。

〔発明が解決しようとする課題〕

このフレーク製造装置において、所定の結晶組織をもつフレーク49を製造するために、冷却ドラム47の外周面上でパドル48を安定に維持し、Nd

合金溶湯の冷却条件を一定にすることが必要である。したがって、注湯容器40の下部に設けられた噴射ノズル41から流出するNd合金溶湯流を、一定の太さをもつ整流状態で冷却ドラム47の外周面に供給することが要求される。

ところが、溶湯流に含まれているNdは、酸素に対する親和力が極めて大きく、噴射ノズル41の噴射口、噴射ノズル41から冷却ドラム47に至る過程、冷却ドラム47の外周面等において酸化され易い。このような酸化が発生すると、冷却ドラム47に対する溶湯の供給が不均一となる。或いは、酸化物が冷却ドラム47とパドル48との間で断熱材として働き、冷却ドラム47の放熱能力を局部的に低下させる。このNd合金溶湯の酸化を防止するため、アルゴン等の不活性雰囲気で置換した減圧雰囲気中でフレーク製造作業を行っている。

しかし、従来の雰囲気制御は、一般的な金属溶湯に対する酸化防止を根拠としたものであり、Nd合金特有の現象を考慮に入れたものではない。そのため、噴射ノズル41から冷却ドラム47に噴出さ

れるNd合金溶湯の酸化を完全に防止するには至っていない。その結果、依然として溶湯流が不安定になることが避けられず、また生成した酸化物が冷却ドラム47の外周面で冷却条件に悪影響を及ぼすものとなっている。

そこで、本発明は、Nd合金の特性を考慮に入れて雰囲気圧及び酸素分圧を調整することによって、Nd合金の酸化を抑制し、均一で安定した条件下でNd合金の溶湯流を冷却ドラム外周面に供給し、優れた品質のNd合金フレークを製造することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、その目的を達成するために、冷却ドラムの外周面に噴射ノズルからNd合金溶湯を噴射させて急冷・凝固してフレークを製造する際、少なくとも前記Nd合金の溶湯流及び前記冷却ドラムが接する雰囲気を共に減圧された不活性雰囲気とし、更に該雰囲気の雰囲気圧をP、酸素分圧を $P_{O_2}$ とすると、 $P=0.5\sim0.05$ 気圧、 $P_{O_2}\leq 1.2\times 10^{-4}$ 気圧(好ましくは、 $P_{O_2}\leq 9.0\times 10^{-6}$ 気圧)。

$P_{O_2} \leq (26.3 P - 1.0) \times 10^{-6}$  (好ましくは、 $P_{O_2} \leq (19.5 P - 0.75) \times 10^{-6}$ ) の関係を維持することを特徴とする。

〔作用〕

Nd 合金の溶湯流が冷却ドラムの外周面に送られて、そこで急冷・凝固してフレークとなる過程を、アルゴン等の不活性ガスで置換された減圧雰囲気で行うとき、Nd 合金溶湯が酸化される割合は少なくなる。また、作業雰囲気の減圧により、冷却ドラム外周面に形成されるパドルと冷却ドラムとの間に、エアポケットの原因となる雰囲気ガスが巻き込まれることも少なくなる。このようなことから、雰囲気圧  $P$  を  $0.5 \sim 0.05$  気圧に維持している。この雰囲気圧  $P$  が  $0.5$  気圧を超えると、溶湯の酸化やガス巻き込みが見られる。逆に、 $0.05$  気圧より減圧にすることは、設備構成や作業性等の面から問題がある。更に、アルゴンガスに含まれる微量酸素、耐火物等の設備部材から放出される微量の酸素に起因した酸素分圧を、噴射流に酸化被膜の出ない範囲に抑えることが困難になる。

噴射流54の流動エネルギーによって鞘状の酸化被膜55の一部が分離され、Nd 合金溶湯と共に冷却ドラム47の外周面に送り込まれることもある。そして、分離された酸化被膜の一部は、パドル48と冷却ドラム47との間に侵入し、冷却ドラム47による放熱能力を低下させる。この酸化被膜の侵入によって、冷却ドラム47外周面における冷却条件が不規則に乱されるため、一定した品質のフレークが得られなくなる。

このような鞘状の酸化被膜55が形成される原因を、本発明者などは、次のように推察した。すなわち、噴射流54の周囲が減圧の雰囲気圧  $P$  となっているので、Nd 合金溶湯は蒸発し易い状態にある。この蒸発は、雰囲気圧  $P$  が真空に近くなるほど活発に行われ、噴射流54の表面が活性な状態になる。しかも、Nd は、酸素親和力が極めて大きなため、雰囲気中にある酸素と優先的に反応し、蒸発直後に酸化物となり、噴射流54の周囲に残留する。この傾向は、たとえば坩堝等に Nd 合金溶湯を保持している場合と比較して、噴射流54の表

しかし、雰囲気圧  $P$  を単に  $0.5 \sim 0.05$  気圧の範囲に維持しただけでは、依然として Nd 合金溶湯の酸化を防止することができない。本発明者などの研究によると、この減圧雰囲気下での酸化は、酸素親和力の大きな Nd 合金に特有の問題であることを突き止めた。

第6図は、この減圧雰囲気下における酸化状態を説明するための図である。噴射ノズル41から噴射された Nd 合金溶湯44は、噴射流54となって冷却ドラム47の外周面に達する。このとき、噴射流54の周囲に鞘状の酸化被膜55が形成されることがある。鞘状の酸化被膜55が形成されると、その内部を流下する噴射流54の流通抵抗が増大し、しかも Nd 合金溶湯が粘性の高いことと相俟って、噴射流54の流量や太さが減少し、正常なパドルは形成されない。また、鞘状の酸化被膜55が更に成長し、極端な場合には冷却ドラム47の外周面に達することもあり、パドルが全く形成されないことになり、健全なフレークができない。

また、冷却ドラム47の外周面に達しないまでも

面積が格段に大きなため、Nd と酸素との反応の機会が増大していることも原因の一つである。また、次から次に Nd 合金溶湯の新生面が形成されるので、反応に与かる Nd 合金溶湯の量も大きなものである。その結果、図示するような鞘状の酸化被膜55が形成されると推察した。

そこで、この推察を基に、鞘状の酸化被膜55の形成を抑制するため、雰囲気ガス中に不純物として含まれる酸素の分圧  $P_{O_2}$  と雰囲気圧  $P$  との関係を調べた。その結果、酸化被膜形成の有無に関して、両者の間に、第1図に示す関係が成立していることを解明した。すなわち、酸素分圧  $P_{O_2}$  が一定であっても、雰囲気圧  $P$  の如何によって噴射流54の周囲に鞘状の酸化被膜55が形成される場合と形成されない場合とがある。また、雰囲気圧  $P$  が一定であっても、酸素分圧  $P_{O_2}$  が高い場合には酸化被膜が形成され易く、低い場合には酸化被膜の形成が見られない。そして、この酸化被膜形成の有無は、 $P_{O_2} \leq (26.3 P - 1.0) \times 10^{-6}$ 、好ましくは  $P_{O_2} \leq (19.5 P - 0.75) \times 10^{-6}$  を境として明確に

分けられることを突き止めた。

なお、酸素分圧  $P_{O_2}$  は、独自でも  $1.2 \times 10^{-8}$  気圧以下、好ましくは  $9.0 \times 10^{-8}$  以下に維持することが必要である。本来の減圧操業の目的は、エアポケットの生成を抑え、均一な冷却の良いフレークを作ることにある。しかし、第3図及び第4図に示すように、フレーク化室の雰囲気圧を下げるにつれて、粗大粒面積割合が減少し、フレークの磁気特性値が向上する。ここで、磁気特性値は、比重6.0のボンド磁石で  $(BH)_{max} \geq 10 \text{ MGOe}$  が第1の目標であるが、 $\geq 9.0 \text{ MGOe}$  でも大きな問題はなく使用可能である。

ここで、雰囲気圧が0.5気圧以下であれば、第3図から約9.0 MGOeのボンド磁石の製造が可能であることが判る。この雰囲気圧が0.5気圧のとき、噴射流に酸化被膜が発生しない条件は、第1図及び第2図から、 $P_{O_2} \leq (26.3P - 1.0) \times 10^{-8}$ 、好ましくは  $P_{O_2} \leq (19.5P - 0.75) \times 10^{-8}$  であり、それぞれの酸素分圧は、単独でも  $P_{O_2} \leq 1.2 \times 10^{-8}$  気圧、好ましくは  $P_{O_2} \leq 9.0 \times 10^{-8}$  気圧となる。

47に供給した。このとき、冷却ドラム47が配置されているフレーク化室33を減圧の雰囲気圧Pに維持した。また、それぞれの雰囲気圧Pにおける酸素分圧  $P_{O_2}$  を種々変更し、酸化被膜の発生状況を調べた。その結果を、第2図に示す。第2図から明らかなように、雰囲気圧Pを低くするほど、酸素分圧  $P_{O_2}$  を低下させることが、酸化被膜形成を防止する上で必要なことが判る。

この雰囲気の下でNd合金溶湯44を急冷・凝固して製造したフレーク49を、樹脂ボンドによって比重6.0 kg/cm<sup>3</sup>の磁石に成形した。得られた磁石の最大エネルギー積  $(BH)_{max}$  を測定したところ、第3図に示すように雰囲気条件により磁石の磁気特性が変わっていることが判明した。すなわち、酸化被膜形成領域にある雰囲気圧P及び酸素分圧  $P_{O_2}$  の下で製造されたフレークから得られた磁石と比較して、酸化被膜を形成しない雰囲気条件下で製造されたフレークから得られた磁石は、格段に最大エネルギー積  $(BH)_{max}$  が高いことを示している。

このような知見に基づき、雰囲気圧P及び酸素分圧  $P_{O_2}$  を制御しながら、Nd合金溶湯を冷却ドラムの外周面に供給して急冷・凝固し、フレークを製造するとき、箱状の酸化被膜55の形成が認められず、噴射流54の流量及び太さが安定した。その結果、冷却ドラム47の外周面における冷却条件が安定し、得られたフレークの品質が一定したものとなる。

なお、噴射流に悪影響を与えるものとしては、酸素分圧  $P_{O_2}$  の外に水蒸気圧がある。この水蒸気は、噴射ノズル41加熱用のコイル42を保持しているコイルセメントや注湯容器40等に含まれている水分が蒸発して発生するものである。そこで、これら機器の予備乾燥を充分に行っておくことが好ましい。

#### 〔実施例〕

温度1430℃に加熱したNd合金(Nd 12原子%, Co 5原子%, B 6原子%, Si 0.3原子%, Al 0.3原子%, Fe バランス量)溶湯を、第5図に示した装置を使用して噴射ノズル41から冷却ドラム

また、冷却ドラム47の外周面で形成したフレークを観察したところ、第4図に示すように雰囲気圧Pの如何によって、高い磁気特性を発現しない粗大粒の割合が大きく変わっている。なお、第4図における粗大粒は、エアポケットの上部で生成する粗大な凝固組織をいい、結晶の大きさではなく、凝固組織の大きさを示す。この粗大粒は、フレークのフリー面を拡大写真にとった場合に白色に現れるので、この写真から粗大粒の面積割合を知ることができる。この粗大粒部分では測定の結果、保磁力が他の微細組織部に比較して大きく劣っていることが判明した。

そのため、優れた磁気特性をもつ磁石を製造する場合、この粗大粒は磁石用材料から除去されるため、歩留りの低下を来す。これに対し、本発明で規定した条件下で雰囲気圧Pを低減させてフレークを製造した場合には、粗大粒の占める割合が大體に低下しており、製造されたフレークを90%以上の高い歩留りで磁石用材料に使用することができた。

## 〔発明の効果〕

以上に説明したように、本発明においては、酸素分圧  $P_{O_2}$  を雰囲気圧  $P$  との関連において制御した雰囲気下で Nd 合金溶湯からフレークを製造することによって、酸素親和力の大きな Nd が雰囲気中に僅かに存在する酸素と反応することをも抑制している。そのため、噴射ノズルから噴出された Nd 合金溶湯は、酸化被膜を生じることなく冷却ドラムの外周面に供給され、安定した冷却条件下で急冷・凝固してフレークとなる。したがって得られたフレークの品質が安定すると共に、必要とする磁気特性をもつ磁石を製造するために使用されるフレークの歩留りも向上する。また、Nd 合金の溶湯流も安定した流れとなるので、ノズル閉塞等のトラブルが発生することなく、作業性も良好なものとなる。

## 4. 図面の簡単な説明

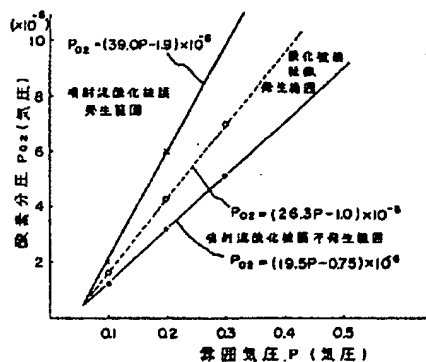
第1図は酸化被膜形成に影響を及ぼす雰囲気圧  $P$  及び酸素分圧  $P_{O_2}$  の関係を示し、第2図～第4図は本発明の効果を具体的に表したグラフ、第5

図は Nd 合金フレーク製造設備の全体構造を示し、第6図はフレーク製造時の問題を説明するための図である。

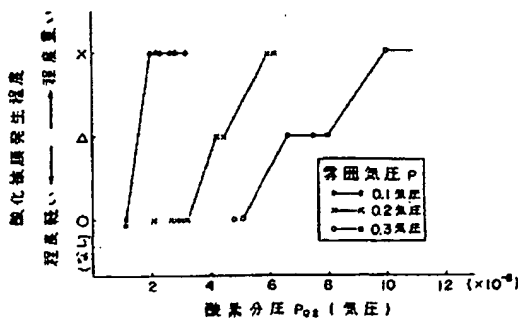
- |             |             |
|-------------|-------------|
| 41: 噴射ノズル   | 44: Nd 合金溶湯 |
| 47: 冷却ドラム   | 48: パドル     |
| 49: フレーク    | 54: 噴射液     |
| 55: 筒状の酸化被膜 |             |

特許出願人 新日本製鐵 株式会社  
代理人 小 瀬 益 (ほか2名)

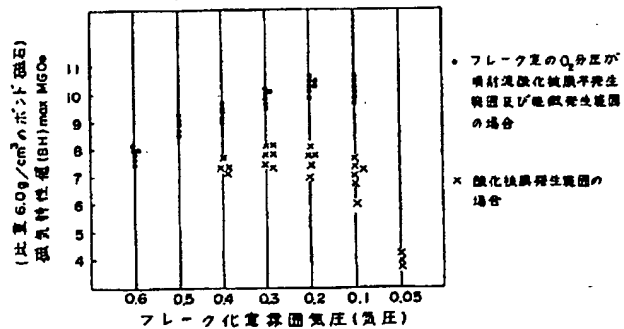
第 1 図



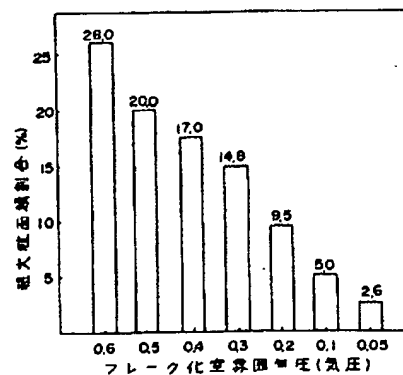
第 2 図



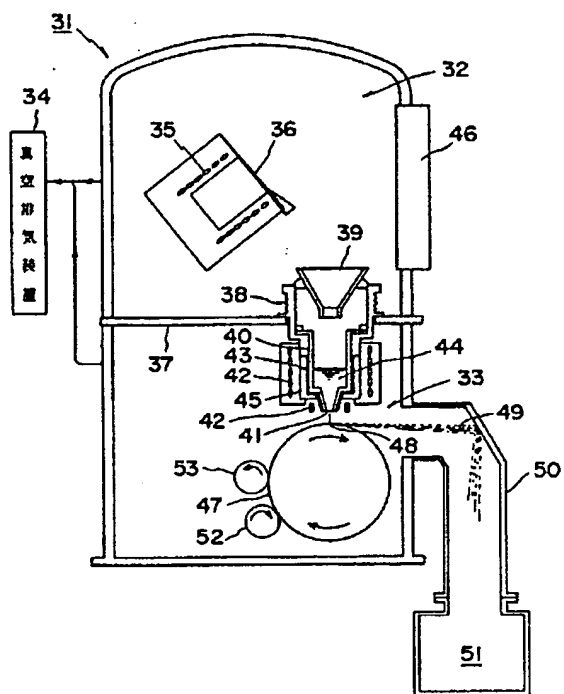
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

